

7/5/3 (Item 3 from file: 350)  
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001606400 WPI Acc No: 76-40806X/22  
XRAM Acc No: C76-X40806

Alkali resistant glass - for prodn. of fibres suitable for weaving  
Patent Assignee: (DENK ) ELECTRO CHEM IND KK  
Number of Patents: 001  
Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 51043429	A	760414	7622 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 74117370 (741012)

Abstract (Basic): The glass is composed of 40 to 60 wt. % SiO<sub>2</sub>, 5 to 45 wt. % CaO, 11 to 30 wt. % MgO and 5 to 19 wt. % ZrO<sub>2</sub>. Alkali resistance short fibres are produced from the glass by blowing or the disc method in mass production at a lower cost than long fibres produced by spinning. The fibres are used as a substitute for asbestos in the mfr. of slate. The cpd. contains a large amt. of diopside and can be fused at 1500 to 1600 degrees C using a melting furnace for ordinary grades of rock wool or slug wool without the use of any fusing agent.

File Segment: CPI

Derwent Class: F01; L01;

Int Pat Class: C03B-037/00; C03C-013/00



⑨ 日本国特許庁

# 公開特許公報

⑪特開昭 51-43429

⑬公開日 昭51.(1976) 4.14

⑫特願昭 49-117370

⑫出願日 昭49.(1974) 10.12

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7445 47

7445 47

⑭日本分類

42 E1

42 E93

⑮Int.Cl?

C03C 13/00

C03B 37/00

特 許 願 (Z)

昭和49年10月12日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

セイセンヨウタイ セイ ソセイブツ  
製織用耐アルカリ性ガラス組成物

2. 発明者

ニイガタケンニシキビキ グンオウミマチオアサオウミ  
新潟県西頸城郡青森町大字青森2209番地  
デンキカガクコウギョウカブシキカイシャ オウミコウジヨウナイ  
電気化学工業株式会社 青森工場内

氏名 イワ イ マス タカ (ほか1名)  
岩 元 康 隆

3. 特許出願人

住所 郵便番号 100

東京都千代田区有楽町1丁目10番地

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 花 岡 満

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 / 通

(2) 願 書 副 本 / 通

明 細 書

1. 発明の名称

製織用耐アルカリ性ガラス組成物

2. 特許請求の範囲

SiO<sub>2</sub> 40 ~ 60 重量%, CaO 5 ~ 45 重量%,  
MgO 11 ~ 30 重量%, ZrO<sub>2</sub> 5 ~ 19 重量% からなる  
製織用耐アルカリ性ガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は従来のガラス繊維に比べ耐アルカリ性の優れたガラス繊維組成物及びガラス繊維、さらに詳しくは SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO 及び ZrO<sub>2</sub> を主成分とする繊維化容易なガラス組成物で、ガラス繊維強化セメント (FRC) 用のガラス繊維又は石綿珪カル板用の石綿に代わるガラス繊維に関する。

近年迄アルカリ分の高い普通ポルトランドセメント、珪酸カルシウム板その他のマトリックスの1年以上の補強にガラス繊維を用いることは推奨に達しなかつた。その理由は過飽和アルカリ雰囲気中では通常のBガラスやCガラスの繊維表面が侵

され補強用繊維としての機能を失なうためである。

最近ではこのような状態から脱却するため二、三の解決策が試みられてきた。第一の方法は従来の繊維表面に耐アルカリ性の高いエポキシ樹脂を被覆することであるが、被覆に要する処理コストが高く採算があわない。そこで第二の方法としてマトリックスの種類をアルカリの少ないアルミナセメント、石膏に変えて従来の繊維を用いることが行なわれている。

しかし、最も汎用なマトリックスである普通ポルトランドセメント又は珪酸カルシウムのアルカリに対して繊維形態で耐えるガラス組成物出現の要求が最も強く出されている。

耐アルカリ性ガラス組成物は既にいくつか提唱されている。その一つは特開昭 48-54115 公報、大 英 国 特 許 第 2, 4 1 1 5 号 に 記 載 され ている。これはモル百分率で SiO<sub>2</sub> 67 ~ 82 %, ZrO<sub>2</sub> 7 ~ 10 %, R<sub>2</sub>O 9 ~ 22.5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として計算して) 2 ~ 5 %, F<sub>2</sub> 3 ~ 7 % からなる。又之はEガラスの繊維化装置を使用するが溶解温度は1550℃以

と必要で、Eガラスの1450～1510℃に比べ相当高融を必要とすると言われている。

又、海外では特開昭49-92328 出願人河井京助にガラス繊維強化プラスチック（FRP）及びガラス繊維強化セメント（FRC）共用の長繊維組成物が記載されている。これは重量百分率で  $\text{SiO}_2$  62～64%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.8～1.2%、 $\text{ZrO}_2$  9～11%、 $\text{CaO}$  11～12%、 $\text{MgO}$  0.4～0.6%、 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  11～13%、 $\text{LiF}$  1～3%を有するが、溶解温度は前記のビムギノメ社組成物よりも高いと見られる。

さらに特開昭49-86637 出願人日本アスメスメ社は短繊維用の耐アルカリ組成物として重量百分率で  $\text{SiO}_2$  35～50%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  25～45%、 $\text{ZrO}_2$  7～19%、 $\text{MgO}$  3～20%を記載している。この組成物はJ相式アーク炉で溶解され、特に埋設カルシウムの補強用に向けるとされている。之は  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  を基本成分とし、之に  $\text{ZrO}_2$  を添加した組成物で鉱物組成は融点の高いムライトを多く含むため、その液相線温度は1550～

1800℃に達するものと見られ、コックウールはスラグウール用溶解炉で溶解することはむしろ、セラミックファイバー原料の溶解技術をも要とする。従つてこれらの組成物を経済的に結晶化するには実施例に示された通りアルカリ酸化物、無水硫酸等の融剤を加えねばならない。

上述の例に示す通り、最近では長繊維用、短繊維用の耐アルカリ性ガラス組成物が開発されてきたが、いずれも  $\text{ZrO}_2$  を含むものである。しかし、ある割合の  $\text{ZrO}_2$  がガラス組成物に耐アルカリ性を与えることは経済的に判つていだけで、その溶解解明は判然としないのが実情である。

本発明は短繊維用の耐アルカリ性組成物として次製法又は円盤法によつて大量生産できるため生産コストは長繊維紡糸法に比べ格段に安く、価格が高騰した石綿に代る安価で且つ高強度耐アルカリ性繊維として特に石綿スレート業界の要求に合う補強用ガラス繊維を提供することができる。

又、本発明は先に特許出願した発明（特開49-85337号）を更に発展させたものである。即ち

特開49-85337号では本質的に  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$  の基本成分から成る低融点で耐アルカリ性の高いガラス繊維組成物を提唱したが、本発明は上記の三成分にある割合の  $\text{ZrO}_2$  を添加して耐アルカリ性能を一層高めた繊維に付き提唱するものである。しかも本発明の組成物によれば鉱物組成として融点の低いダイオプサイドを多く含むため溶解温度は1500～1600℃の範囲であれば良く、何ら融剤を必要としないばかりか、通常のロックウール又はスラグウール用の溶解炉をそのまま利用できる利点を有する。

さらに本発明はその組成物中にアルカリ酸化物や弗化物を含まないことが従来の耐アルカリ性組成物と根本的に相違する。即ち、一般にジルコニアを含むガラス組成物は溶解温度が増加し、且つ溶解温度における粘度を増加させる傾向がある。このため前記のビムギノメ社、河井京助、日本アスメスメ社の出願特許ではアルカリ酸化物又は弗化物を混入して溶解温度を下げたり、粘性を減じたりしている。しかし、本発明ではもともと基

本三成分である  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$  の組成範囲として低融点、低粘度の広範囲なダイオプサイド領域を採用しているので  $\text{ZrO}_2$  添加量が20重量%以上とならない限り全く融剤を必要としない特徴を有する。

本発明の耐アルカリ性ガラス繊維組成物及びこれから製造されるガラス繊維は次の比率の範囲内にある。

$\text{SiO}_2$	40～60重量%
$\text{CaO}$	5～45 "
$\text{MgO}$	11～30 "
$\text{ZrO}_2$	5～19 "

上記範囲内にある繊維組成物は望ましい結果をもたらすが、最良の繊維特性は次の通りより狭い繊維組成範囲内で得られる。

$\text{SiO}_2$	45～55重量%
$\text{CaO}$	15～35 "
$\text{MgO}$	11～20 "
$\text{ZrO}_2$	5～19 "

本発明のガラス組成物において  $\text{SiO}_2$  は珪目形成

化合物で主要なガラス形成成分となる。又、CaO と MgO は網目修飾氧化物で主として液相線を制御すると共に粘性調節剤となる。さらに  $ZrO_2$  はガラスの耐アルカリ性を賦与すると考えられる成分である。 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  及び  $Cr_2O_3$  は原材料の不純物として之らがガラス組成物に入り得るが  $Al_2O_3$  は約 2 重量%、 $Fe_2O_3$  は約 2 重量%、 $Cr_2O_3$  約 0.5 重量%より低く保つことが好ましい。

本発明の組成物を以下の実施例 1~3 に示す。

#### 実施例 1

成分	$SiO_2$	CaO	MgO	$ZrO_2$
重量%	53	24	18	5

上記の様な成分組成となる珪石、生石灰、マノシアクリンカー、ジルコンサンドを混合配合し、抵抗式電気炉で熔融し、湯出しノズルを介して湯出しを行ない、その流下融体を回転円盤に受けて微小粒として分散後、さらにその円盤をとり囲むようにセットしたリングから  $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の蒸気を噴射させて繊維化した。得られた繊維は平均  $6 \mu$  の繊維径と  $35 \text{ mm}$  の繊維長であつた。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	E ガラス繊維	C ガラス繊維
繊維直径 ( $\mu$ )	6	8	9	9	7
アルカリ溶出率 (重量%)	4.6	3.7	2.8	20	35

ここでアルカリ溶出率はガラス繊維の耐アルカリ性を示す尺度で、第 1 表のアルカリ溶出率を測定する方法は以下の通りである。即ち、繊維 1 g を恒量になる迄乾燥後精秤し、100 cc の 2.5N-NaOH 液 100 cc 中に浸漬して 1 時間処理し、次いで No. 5C 濾紙上で充分戸過、水洗を繰返した後乾燥後秤量する。試料採取量を  $W_1 \text{ g}$ 、乾燥後の重量を  $W_2 \text{ g}$  とするとアルカリ溶出率は次式で表わされる。

$$\text{アルカリ溶出率 } (\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

実施例 1、2、3 の繊維と E ガラス繊維並びに C ガラス繊維を比較してみると本発明の組成物から成るガラス繊維は  $ZrO_2$  成分の増加に伴つてアルカリ溶出率が減少する傾向を示し、従来の E ガラス繊維と C ガラス繊維とは比較にならない程耐

#### 実施例 2

成分	$SiO_2$	CaO	MgO	$ZrO_2$
重量%	50	23	17	10

上記成分組成となる珪石、フェロニッケルスラグ、生石灰、ジルコンサンドを混合配合し、実施例 1 と同様な手順で繊維化した。繊維の直径は平均  $8 \mu$ 、長さは平均  $30 \text{ mm}$  であつた。

#### 実施例 3

成分	$SiO_2$	CaO	MgO	$ZrO_2$
重量%	48	21	16	15

上記成分組成となるよう配合原料として珪石、花紋岩、生石灰、ジルコンサンドを用い、実施例 1 と同様な方式で熔融しその流下融体を  $5.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  のエアで吹きとばして繊維化した。得られた繊維は平均直径  $9 \mu$ 、平均長  $25 \text{ mm}$  であつた。

第 1 表に実施例で得た繊維と E ガラス繊維並びに C ガラス繊維のアルカリ溶出率を示す。

アルカリ性に優れていることが判る。

本発明の組成物から成るガラス短繊維を普通ポルトランドセメント又は珪酸カルシウム原料に混合し、複合成形体を試作した。これらの繊維はアルカリの作用に耐え、複合体の機械的特性は向上した。

以上の結果より本発明の組成物から成る繊維は石棉スレート板又は石棉珪カル板に用いられる石棉の代替用として特に優れた効力を有する。

特許出願人 電気化学工業株式会社

生 加 成 更 編

5. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

ニイガタケンニシキキ グノオウミチオオアサワミ  
 新潟県西頸城郡青森町大字青森2209番地  
 デンキカガクコウギョウカブシカイシャ オウミコウジヨウナイ  
 電気化学工業株式会社 青森工場内  
 氏名 クリハラゲンシ

昭和50年1月23日

特許庁長官 斉 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示 昭和49年特許願第 117370 号

2. 発明の名称 製織用耐アルカリ性ガラス組成物

3. 変更に係る表示

フリガナ チヨダクウラクチヨウ  
 変更前の表示 東京都千代田区有楽町1丁目10番地  
 郵便番号 100  
 フリガナ チヨダクウラクチヨウ  
 変更後の表示 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

4. 変更理由及び  
 その発生效年月日 昭和50年1月1日 生居表示実施

5. 変更した者

事件との関係 特許出願人

住 所 チヨダクウラクチヨウ  
 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名 名 デンキカガク  
 (329) 電気化学工業株式会社

代表者

50